

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

~~2~~
Priority Paper
8-13-01



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 6月 6日

出願番号
Application Number:

特願2000-169644

出願人
Applicant(s):

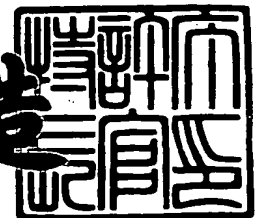
アネルバ株式会社



2001年 4月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3033648

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00020

【提出日】 平成12年 6月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 27/62

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号 アネルバ株式会社内

【氏名】 塩川 善郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号 アネルバ株式会社内

【氏名】 中村 恵

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号 アネルバ株式会社内

【氏名】 佐々木 亨

【発明者】

【住所又は居所】 東京都羽村市五の神 1 丁目 1 0 番 1 2 号

【氏名】 藤井 敏博

【特許出願人】

【識別番号】 000227294

【住所又は居所】 東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号

【氏名又は名称】 アネルバ株式会社

【代表者】 今村 有孝

【代理人】

【識別番号】 100094020

【弁理士】

【氏名又は名称】 田宮 寛祉

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007766

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9104569

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 イオン付着質量分析の方法および装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 減圧雰囲気中で被検出ガスに正電荷の金属イオンを付着させてイオン化し質量分析の測定を行うイオン付着質量分析方法において、

前記被検出ガスの各成分の感度が前記減圧雰囲気の全圧依存性を持ちかつ前記全圧依存性が各成分毎に異なるという特性を利用し、質量分析の際に測定される前記減圧雰囲気の全圧データを前記各成分の質量分析データの処理に使用して定量分析を行うことを特徴とするイオン付着質量分析方法。

【請求項 2】 減圧雰囲気中で被検出ガスに正電荷の金属イオンを付着させてイオン化し質量分析の測定を行うイオン付着質量分析方法において、

前記被検出ガスの各成分の感度が前記減圧雰囲気の全圧依存性を持ちかつ前記全圧依存性が各成分毎に異なるという特性を利用し、質量分析の際に測定される前記減圧雰囲気の全圧データを前記各成分の質量分析の測定条件の設定に使用して定量分析を行うことを特徴とするイオン付着質量分析方法。

【請求項 3】 前記各成分毎に測定中の全圧に対応する感度を使って定量値を算出することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のイオン付着質量分析方法。

【請求項 4】 測定中での全圧を許容全圧変動量内に設定することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のイオン付着質量分析方法。

【請求項 5】 前記各成分毎に測定中の全圧に対応する感度変化率と要求される定量誤差値を使って許容全圧変動量を算出することを特徴とする請求項 4 記載のイオン付着質量分析方法。

【請求項 6】 被検出ガスに正電荷の金属イオンを付着させる反応室と、正電荷の金属イオンが付着した前記被検出ガスを質量分離・検出する質量分析器と、この質量分析器が設置された分析室と、前記反応室に前記被検出ガスを含むガスを導入する導入機構と、前記被検出ガスを含むガスを排気する排気機構と、前記質量分析器からの質量信号を入力し演算するデータ処理器とを備え、減圧雰囲気である前記反応室と前記分析室を經由して前記被検出ガスに正電荷の金属イオンを付着させてイオン化した後に質量分析の測定を行うイオン付着質量分析装置

において、

前記減圧雰囲気的全圧を計測する真空計を備え、測定中に計測された前記真空計からの全圧信号をデータ処理器に入力し、前記データ処理器は各成分の感度が前記減圧雰囲気的全圧依存性を持ちかつ前記全圧依存性が各成分毎に異なることを利用して前記各成分の定量分析を行う演算手段を含むことを特徴とするイオン付着質量分析装置。

【請求項 7】 被検出ガスに正電荷の金属イオンを付着させる反応室と、正電荷の金属イオンが付着した前記被検出ガスを質量分離・検出する質量分析器と、この質量分析器が設置された分析室と、前記反応室に前記被検出ガスを含むガスを導入する導入機構と、前記被検出ガスを含むガスを排気する排気機構と、前記質量分析器からの質量信号を入力し演算するデータ処理器とを備え、減圧雰囲気である前記反応室と前記分析室を経由して前記被検出ガスに正電荷の金属イオンを付着させてイオン化した後に質量分析の測定を行うイオン付着質量分析装置において、

前記減圧雰囲気的全圧を計測する真空計を備え、測定中に計測された前記真空計からの全圧信号を前記導入機構または前記排気機構に入力し、前記データ処理器は成分の定量分析を行うことを特徴とするイオン付着質量分析装置。

【請求項 8】 前記反応室と前記分析室の間に両室を真真空的に接続する減圧雰囲気である差動排気室を設けたことを特徴とする請求項 6 または 7 記載のイオン付着質量分析装置。

【請求項 9】 前記全圧信号を前記データ処理器に入力し、前記データ処理器の前記演算手段が測定中の全圧に対応する感度と質量信号を使って各成分の定量値を算出することを特徴とする請求項 6 記載のイオン付着質量分析装置。

【請求項 10】 前記全圧信号を前記導入機構または前記排気機構に入力し、前記導入機構または前記排気機構は、前記減圧雰囲気的全圧が許容全圧変動量内となるように前記全圧信号を使って制御されることを特徴とする請求項 7 記載のイオン付着質量分析装置。

【請求項 11】 前記全圧信号を前記データ処理器に入力し、前記データ処理器は、前記減圧雰囲気的全圧が許容全圧変動量内になっていることを前記全圧

信号を使って監視することを特徴とする請求項 1 0 記載のイオン付着質量分析装置。

【請求項 1 2】 測定中の減圧雰囲気気的全圧に対応する感度変化率と、要求される定量誤差値とから許容全圧変動量を算出することを特徴とする請求項 1 0 または 1 1 記載のイオン付着質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、被検出ガスの濃度を正確に測定する定量分析のためイオン付着質量分析の方法および装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

イオン付着質量分析装置 (Ion Attachment Mass Spectrometer) は、被検出ガスの分子量を正確に測定することを目的とし、解離 (クラッキング) を発生することなく被検出ガスをイオン化して質量分析を行う方法である。イオン付着質量分析装置については、ホッジ (Hodge) (Analytical Chemistry vol.48 No.6 P825 (1976))、ボムビック (Bombick) (Analytical Chemistry vol.56 No.3 P396 (1984))、藤井等 (Analytical Chemistry vol.61 No.9 P1026 (1989)、Chemical Physics Letters vol.191 No.1.2 P162 (1992)、特開平6-11485号) により報告がなされている。

【0 0 0 3】

図 9 を参照して藤井による装置を説明する。図 9 において 9 0 1 は反応室、9 0 2 は第 1 の差動排気室、9 0 3 は第 2 の差動排気室、9 0 4 は分析室、9 0 5 はガス導入機構、9 0 6 は排気機構、9 0 7 はデータ処理器である。また 9 1 1 はエミッタ、9 1 2 は第 1 アパーチャ、9 1 3 は反応室用シール、9 1 4 は反応室用真空計、9 1 5 はベーキング機構である。さらに 9 2 1 は第 2 アパーチャ、9 2 2 は第 1 の差動排気室の隔壁、9 3 1 は第 3 アパーチャ、9 3 2 は第 2 の差動排気室の隔壁、9 3 3 は静電レンズ、9 4 1 は Q ポール型質量分析器である。さらに 9 5 1 は被測定空間、9 5 2 は配管、9 5 3 は流量調整弁である。9 6 1

は第1の差動排気室用ウェットポンプ、962は第2の差動排気室用ウェットポンプ、963は分析室用ウェットポンプである。

【0004】

反応室901、第1の差動排気室902、第2の差動排気室903、分析室904は真空室、すなわち大気圧以下の減圧雰囲気室となっている。反応室901では、エミッタであるアルカリ金属の酸化物を加熱し、 Li^+ などの正電荷の金属イオンを放出させる。反応室901には被検出ガスが導入されており、ガス分子の電荷の片寄りのある場所に金属イオンが緩やかに付着（会合）し、分子全体がイオン化される。付着時の余剰エネルギーは0.435～1.304 eV/分子と非常に小さく、解離の発生は少なくなっている。

【0005】

しかし、余剰エネルギーが低いだけに、そのままにしておくと、 Li^+ が再度分子から離れてしまうので、反応室901の全圧を100 Pa程度にし、ガスとの多数回の衝突により余剰エネルギーを吸収するようにしている。この余剰エネルギーを吸収するガスは、付着するイオンでもなく付着されるガスでもないことから、第3体ガスと通常呼ばれている。

【0006】

第3体ガスは被検出ガス自体でも構わないが、通常は、反応性の低い N_2 ガスなどが使用される。また第3体ガスとしては、被測定空間において最初から被検出ガスを含有しているベースガス（キャリアガス）の場合もあるし、あるいは反応室901で別途に導入されたガスの場合もある。汚染などの理由もあって、導入される被検出ガスの分圧は通常1 Pa以下とするので、100 Pa程度の反応室901の全圧はほとんどが第3体ガスの分圧となっている。

【0007】

金属イオンが安定付着したガス分子（イオン）はアパーチャの開口を通過し、第1の差動排気室902に入る。この第1の差動排気室902は、100 Pa程度であるべき反応室901と 1×10^{-3} Pa以下であるべき分析室904を真空的に接続する役目を担っており、0.1～10 Paの全圧となっている。第2の差動排気室903には静電レンズ933が設置されており、イオンはこれにより

集束されて分析室904に入る。分析室904に設置されているQポール型質量分析器941は、飛来したイオンを電磁気力によりガス分子（イオン）の質量毎に分離されて検出する。Qポール型質量分析器941からは、質量数毎の強度を示す質量信号がデータ処理器907に入力される。なお分析室904内の圧力は、Qポール型質量分析器941を正常に動作させるため、 1×10^{-3} Pa以下に維持されている必要がある。

【0008】

また図10にボムピックによる装置、図11にホッジによる装置を示す。図10と図11において、図9で説明された要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付している。図10に示した装置では、反応室901が第1の差動排気室902の中に設置されており、反応室901の全圧は計測されていない。図11に示した装置でも同様に反応室901が第1の差動排気室902の中に設置されているが、この場合には反応室901の全圧は計測される構成となっている。ただし、反応室901から長い配管970を延ばして真空計914が取り付けられているため、正確な全圧の計測は困難である。その他の構成については先の説明を援用する。

【0009】

イオン付着質量分析装置は、被検出ガスの分子量測定を目的とする化学イオン化質量分析装置（CIMS: Chemical Ionization Mass Spectrometer）の一変形例として発展してきた。CIMSではメタンなどの反応ガスを電子衝撃によりイオン化させ、イオン-分子反応により被検出ガスを正電荷、あるいは負電荷にイオン化する。このイオン化のメカニズムは非常に複雑であって、（1）反応ガスの水素イオン結合、（2）被検出ガスからの水素イオン引き抜き、（3）電荷移動、などの現象が発生する。水素イオン結合の場合の結合エネルギーは6.957～8.696 eV/分子と大きいため解離してしまうことが多いが、ガス種によっては分子イオンピークが観測されることもある。

【0010】

もともとCIMSは被検出ガスの分子量測定、すなわち、「組成は何か？」という情報を得る「定性分析」を目的としている。そのため、イオン付着質量分析

装置は有機物質やラジカルなどの定性分析には有効であることが確認されている。しかし、イオン付着質量分析装置では質量信号の安定性などに問題があって工業的には定性分析にも全く使用されていない。

【 0 0 1 1 】

定性分析をより進めて「どの組成がどれだけあるか？」という情報を得る分析は「定量分析」と呼ばれている。しかし、以下に示す理由によりイオン付着質量分析装置は定量的な分析には全く使用されていなかった。

【 0 0 1 2 】

定量分析について説明する。定量的な分析には（１）適用試料、（２）信号対ノイズ比、（３）信号安定性、（４）バックグラウンド（干渉ピーク）の４つの要素が重要である。「適用試料」は適用できる試料の種類の高さのことであり、「信号対ノイズ比」は質量信号（ピーク高）とノイズ（雑音；ベースレベルの周期の早い変動分）の比率のことであり、「信号安定性」は質量信号の再現性のことであり、「バックグラウンド（干渉ピーク）」は質量信号（ピーク高）を見かけ上変化させる本来でないピークのことである。

【 0 0 1 3 】

現状では、定量的な分析には、電子衝撃イオン化質量分析装置（EIMS；Electron Impact Mass Spectrometer）や大気圧イオン化質量分析装置（APIMS；Atmosphere pressure Ion Mass Spectrometer）が使用されている。

【 0 0 1 4 】

EIMSでは、適用試料は良好であるが、信号対ノイズ比やバックグラウンド（干渉ピーク）に問題があった。すなわち電子衝撃を受けたガスからの真空紫外光がノイズの原因となるため電子電流を増加するなど質量信号を増やしてもノイズ量も増加してしまい、結果的にほとんど信号対ノイズ比は改善されない。また、電子衝撃によりクラッキングしたフラグメント（破片）ピークが干渉ピークとなりやすい。

【 0 0 1 5 】

一方APIMSでは、信号対ノイズ比は良好であるが、信号安定やバックグラウンド（干渉ピーク）で問題があった。すなわち大気圧でのコロナ放電を利用す

るため安定性を確保するのが難しく、大気圧でのイオン・分子反応によって発生するクラスタが干渉ピークとなりやすい。

【 0 0 1 6 】

上記に対してCIMSでは上記の4つの要素すべてに問題があるため、定量的な分析にはほとんど使用されていない。従来のIAMSもCIMS同様に4つの要素で問題があると考えられていたので、定量分析には使用されなかった。

【 0 0 1 7 】

次に上記のバックグラウンド（干渉ピーク）と、それに関連する真空技術について説明する。

【 0 0 1 8 】

理想的な排気過程においては圧力は e^{-t} の指数関数で減少していくことが知られている。被排気容積（V）を排気速度（S）で割った値（V/S）は「排気時定数」とされ、排気時定数に相当する時間が経過すると圧力は e^{-1} の37%まで減少し、5倍相当の時間が経過すると、 e^{-5} の1%まで減少する。従って反応室901での排気時定数は、測定の応答性に対応し、反応室901での被検出ガスの濃度変化が被測定空間における濃度変化にどの程度の遅れをもって追従するかを決める。

【 0 0 1 9 】

排気時定数を左右する排気速度は、真空ポンプ自体の排気速度と途中の配管などのコンダクタンスとで決められる実質的は排気速度、すなわち実効排気速度となる。従来のイオン付着型質量分析装置では、反応室には直接に真空ポンプが取り付けられておらず、アパーチャの開口を経て排気がなされている。この形式では、反応室に対する実効排気速度は、この開口のコンダクタンスの影響を大きく受ける。開口のコンダクタンスは開口面積に比例するので、開口面積が小さい場合には実効排気速度が小さくなり、排気時定数が大きくなる。ただ従来のイオン付着質量分析装置では比較的大きな開口面積を持ったアパーチャを使用しているため、排気時定数1秒以下の比較的早い応答性を持っていた。

【 0 0 2 0 】

しかし、従来のイオン付着質量分析装置では、別の問題として反応室901内

でガスの滞留があり、排気時定数を十分経過した後にもガスが完全に入れ替わらず、以前の履歴が残る現象（メモリ効果）が発生していた。メモリ効果を左右する装置特性は、ガスの「滞留率」として次のように評価することができる。反応室に導入するガスを瞬間的に異なるガスに変化させて、排気時定数の5倍相当の時間が経過した時点で以前のガスの残っている割合（残留割合）をもって滞留率とする。ただし排気時定数の効果を除くため、実測された残留割合から1%（ $= e^{-5}$ ）を差し引いた値を正確な滞留率とする。

【0021】

イオン付着質量分析装置の反応室901の全圧は通常100Pa程度とするが、この全圧ではガスの流れは粘性流となり、ガス分子が互いに衝突し合って全体として静かな川のような流れとなっている。そのため反応室901に角部や凹部があると、そこに流れの滞留が誘発され、滞留率が増加してしまう。しかし、定性分析が目的の従来のイオン付着質量分析装置では、滞留率は問題とならないので反応室901には角部や凹部が数多く存在していた。なおEIのイオン化室は 1×10^{-3} Pa程度なので分子流となり、ガス分子は壁とだけ衝突してランダムに拡散していくので、はっきりした全体の流れはなく角部や凹部があっても滞留は発生しない。

【0022】

真空ポンプには大きく分けて、油動作液を使用する「ウェットポンプ」と油動作液を使用しない「ドライポンプ」に分類される。動作液とは排気動作を行わせる液体であり、通常、油が採用されている。ウェットポンプは高圧力用として油回転ポンプ（RP）が、また低圧力用として油拡散ポンプ（DP）が一般的である。ドライポンプは、高圧力用としてメンブレンポンプ、スクロールポンプ、ねじ溝ポンプ、軸流分子ポンプがあり、低圧力用としてターボ分子ポンプ（TMP）、イオンポンプ、ゲッターポンプがある。定性分析が目的の従来のイオン付着質量分析装置では、多少の油汚染は問題とならないので、反応室の排気にすべてウェットポンプが使用されていた。

【0023】

従来のイオン付着質量分析装置のうち、藤井の装置では開口が大きいので到達

圧力は低い、排気流量の大きな R P が使用され、ホッジやボムビックの装置では開口が小さいので排気流量は小さいが、到達圧力の高い D P が使用されていた。いずれにしても反応室の排気にウェットポンプを使用したイオン付着質量分析装置では、反応室が油で汚染するので、わずかとはいえ、油成分による干渉ピークを発生し、定量分析には大きな問題となる。ただし、たとえポンプからの汚染がないとしても、真空室の内壁や内部の部品からガスが放出され、これが真空室内の残留不純物となる。このガス放出を低減させる最も簡単な方法はベーキングである。排気しながら真空室全体を 1 0 0 ~ 2 0 0 ℃ に加熱して十分にガスを放出させ、その後室温に戻すと、ガス放出が大幅に低減する。藤井の装置では反応室用のベーキング機構があるが、ホッジやボムビックの装置では、反応室は第 1 の差動排気室内に組み込まれているので、専用のベーキング機構はない。

【 0 0 2 4 】

また真空シール材は、ゴム、テフロンなどの高分子有機系と、銅、アルミなどのメタル系に分類される。高分子有機系は締め付け力が小さく、複雑な形状に対応できるので信頼性が高く、価格も安価であるという長所を持っているが、材料からのガス放出や高圧側からのガス透過が発生しやすい欠点がある。メタル系はこれと対照的な特徴となっている。そのため定性分析が目的の従来のイオン付着質量分析装置ではガス放出やガス透過は問題とならないので、高分子有機系シール材が多く使用されていた。特に、反応室は複雑な形状となるため、多くの高分子有機系シール材が使用されていた。

【 0 0 2 5 】

真空容器の内壁表面は、ガス放出の低減を目的として研磨・不動態化・精密洗浄などの処理が行われることがある。研磨としては酸洗い・電解・バフ・ブラスト・電解複合・化学などの方法が知られている。不動態化としては、C r 酸化膜、S i 酸化膜などの膜を形成させる方法や酸化不雰囲気での加熱により材料の酸化膜を形成させる方法などが知られている。精密洗浄は、アルカリ脱脂液、清浄水など少なくとも 2 種類以上の液を使って精密に清浄する方法である。これらの表面処理は主に半導体製造装置用として最近実用化されたものである。定性分析が目的の従来のイオン付着質量分析装置には、これら研磨・不動態化・精密洗浄

などの表面処理は施されていなかった。

【 0 0 2 6 】

以上のように、排気機構からの油逆流や反応室からのガス放出があると、測定中において反応室に残留不純物の存在量（分圧）が多くなり、本来被測定空間に存在しないはずの成分が計測される。この影響度合は「残留不純物率」、すなわち測定中の全圧に対する残留不純物の分圧の比率として評価することができる。反応室にガス導入をしていない時の到達圧力が油逆流とガス放出の合計の分圧に相当するので、実際に残留不純物率を求めるには反応室の到達圧力を測定中の全圧で割ればよい。

【 0 0 2 7 】

【発明が解決しようする課題】

従来のイオン付着質量分析装置では、前述のごとく、4つの要素、すなわち適用試料、信号対ノイズ比、信号安定性、バックグラウンド（干渉ピーク）において問題があるとされ、定量分析には使用されていなかった。しかし本発明者らは従来特殊な定性分析にしか使用されていなかったイオン付着質量分析装置を新しい観点から詳しく検討した結果、適用試料、信号対ノイズ比において、本質的な問題はないことを明らかとした。

【 0 0 2 8 】

すなわち、適用試料については、不可能と思われていた電子親和力の大きなハロゲン化化合物でも感度が十分とれることを確認した（特願平 1 1 - 3 5 6 7 2 5 号で既に出願済み）。このメカニズムについては、正イオンの付着しやすさは電子の付着しやすさ（＝電子親和力の大きさ）とは無関係であり、電子分布の片寄りによって決まるからと考えられる。また信号対ノイズ比については、EIMSと異なり、質量信号をアップさせてもノイズは増加せず、各種の構造改良により信号対ノイズ比が改善できることをを明らかとした。このメカニズムについては、フィラメントの温度が 6 0 0 ℃ と非常に低いこと（EIMSでは 1 8 0 0 ℃）、真空紫外を放出させるほどガスを励起させないことが理由と考えられる。

【 0 0 2 9 】

そこでイオン付着質量分析装置を実用的な定量分析装置として使用するには、

他の2つの要素、信号安定性、バックグラウンド（干渉ピーク）を解決することが課題となる。達成すべき具体的数値は測定目的によって異なるが、一般的な定量分析としては次のように想定することができる。信号安定性に関しては、少なくとも1～10%の信号安定性が必要であろう。バックグラウンドに関しては、被測定空間における被検出ガスの濃度変化に反応室での被検出ガスの濃度変化が正しく追従していなければならないが、この時間的な要因は、排気時定数と滞留率であって、それぞれ少なくとも1秒以下、1%以下が必要であろう。次に被検出ガスと既知の第3体ガス以外のガスが反応室に存在してはならないが、この異種ガスによる要因は、ポンプによる汚染と、容器からの放出ガスであって、いずれも測定中の残留不純物率として少なくとも1ppm以下が必要であろう。従来のイオン付着質量分析装置ではこれらを実現できず、その理由も明らかではなかった。これらを実現することが本発明の課題である。

【0030】

本発明の目的は、上記の課題に鑑み、定量分析を行うことのできるイオン付着質量分析の方法および装置を提供することにある。

【0031】

【課題を解決するための手段および作用】

本発明者らは、定量分析において第1に必要な信号安定性について詳しく検討した結果、イオン付着質量分析装置において信号安定性を阻害する大きな要因を突き止めた。それは、図9に示された上記イオン付着質量分析装置を前提にして考慮すると、感度が反応室と第1の差動排気室の全圧に強く依存することである。ここで「感度」とは、特定組成の存在量に対する質量信号の比率であり、定量分析において計測された質量信号から真の存在量（定量値）を算出するために使用する係数である。また「全圧」とは含まれている全組成ガスのそれぞれの圧力（分圧）の合計であり、通常、反応室と差動排気室の全圧は第3体ガスの分圧にほぼ等しくなっている。

【0032】

イオン付着質量分析装置の感度が全圧依存性を持つのに対して、従来のEIMSやAPIMSでは感度は全圧によっても変化しないと認識されている。感度が

成分によって変わることはEIMSやAPIMSでも良く知られたことで、すでに各成分の感度表が得られており、定量測定には不可欠なものとなっている。しかしながら、これらの感度表には、電子エネルギーなどの条件は定められているが全圧については条件がない。これは感度が全圧によって変わらないとの了解があるからである。EIMSで感度が全圧に依存しないのは、電子衝撃によるイオン化過程に他のガスが影響しないこと、動作全圧が 10^{-3} Paと低いことが理由となっている。APIMSでは全圧に依存する可能性もあるが、常に一定の全圧（大気圧）で動作するため感度変化が現れてこない。CIMSでは全圧に依存するものと思われるが、その他の不安定要因もあって全圧依存性が明確とはなっていない。

【0033】

図2はイオン付着質量分析装置の反応室における感度の全圧依存性を示すグラフである。測定された装置は後述の第1実施形態による装置と基本的に同じである。被検出ガスは例えば H_2O と C_4F_8 である。このグラフは、反応室での H_2O と C_4F_8 の存在量を一定（1Paの一定分圧）としておき、第3体ガスである N_2 の分圧を10～300Paまで変化させて質量信号の変化を読み取ることにより得られたものである。いずれも上に凸の2次関数に近い変化となっているが、ガス種により極大値の位置、大きさが異なっている。

【0034】

上記の感度の全圧依存性のメカニズムについては次のように考えられる。反応室の全圧が増加すると余剰エネルギーの吸収効率が高くなり、金属イオンが安定付着したガス分子（イオン）が増加する。しかし、全圧がさらに増加すると安定付着したガス分子（イオン）の量は飽和する反面、平均自由行程が小さくなってアパーチャの開口を抜けるガス分子（イオン）が減少してくる。これらの現象が重なり合うので上に凸の2次関数に近い変化となり、さらにガス種によって各現象の影響の度合いが異なるのでガス種による依存性に差が出ると考えられる。

【0035】

図9に示したイオン付着質量分析装置において、第1の差動排気室の全圧は、反応室の全圧、第1アパーチャのコンダクタンス、第1の差動排気室用ドライボ

ンプの排気速度の3つの量によって決められる。しかし、実際の測定では、第1アパーチャのコンダクタンスと第2の差動排気室用ドライポンプの排気速度は一定であるので、差動排気室の全圧は反応室の全圧に一对一に対応している。従って図2のデータには反応室だけでなく、それに対応した第1の差動排気室の全圧依存性も含まれたものとなり、実際の測定に即したものとなっている。しかし、より厳密には差動排気室の全圧のみによる感度変化もあり得る。

【0036】

図3は、反応室の全圧は一定とした状態での、感度の第1の差動排気室における全圧依存性を示すグラフである。ガス種による差は比較的少ないが、感度の減少が指数関数に近い変化となっている。これは、第1の差動排気室では余剰エネルギー吸収の問題は無関係となり、ガス分子（イオン）の透過のみが関係するためと考えられる。

【0037】

上記の測定では N_2 の流量を変化させて全圧を変えているが、 N_2 自体が反応などで消費されないことから依存性の要因は流量ではなく全圧であることは明らかである。従って、反応室、第1の差動排気室のいずれにしても、感度は全圧に依存し、しかもガス種によってその依存性は異なることが判明した。

【0038】

感度が全圧に依存するということは、被検出ガスの存在量が同じであっても全圧が変われば、質量信号（ピーク高）が変化してしまうことを意味している。従来はこのことが認識されずに、全圧が測定毎に異なっていたり、測定最中に全圧の変動があったりしたために、再現性のよい質量信号が得られなかった。この点がイオン付着質量分析装置で定量分析ができないという理由になっていた。

【0039】

従ってイオン付着質量分析装置において定量分析を行えるようにするためには信号安定性を確保することが必須となる。本発明では、信号安定性を確保することにより、イオン付着質量分析装置による定量分析を可能にするものである。そして、イオン付着質量分析装置で信号安定性を確保するためには、次のようにすべきことが判明した。

【 0 0 4 0 】

反応室、あるいは反応室および第 1 の差動排気室の全圧を正確に計測できるようにし、これらの全圧をある一定値に正確に設定する。その全圧の大きさは定量値算出に使用する感度に対応した全圧とし、全圧の変動は、感度変化による定量値の誤差が許容内に納まるような範囲に納める。より望ましくは、設定される全圧を感度変化の少ない領域、すなわち反応室では 1 0 0 ~ 2 5 0 P a、第 1 の差動排気室では 1 P a 以下とする。以上の条件を満たすことによりイオン付着質量分析装置での信号安定性を確保し、これにより当該イオン付着質量分析装置によって定量分析が行えるようにした。

【 0 0 4 1 】

さらに本発明者らは、定量分析に第 2 に必要なバックグラウンド（干渉ピーク）の低減について検討した。その結果、「排気時定数」、「滞留率」、「ポンプによる汚染」、「容器からの放出ガス」の 4 つの要因を突き止め、それぞれについて次の手段で解決されることを明らかにした。（1）排気時定数には反応室の内容積を小さくし、実効排気を大きくする。（2）滞留率には反応室の角部や凹部をなくし、ガスの流れをスムーズな一方向とする。（3）ポンプによる汚染には反応室を油の逆流のないドライポンプで排気させる。（4）容器からの放出ガスには反応室のシールにメタル系シールを使用し、反応室の内壁表面に研磨・不動態化・精密洗浄などの処理を行う。

【 0 0 4 2 】

以上の観点から、本発明に係るイオン付着質量分析の方法および装置は、次のように構成される。

【 0 0 4 3 】

本発明に係る第 1 のイオン付着質量分析方法は、減圧雰囲気中被検出ガスに正電荷の金属イオンを付着させてイオン化し質量分析の測定を行う方法であり、被検出ガスの各成分の感度が上記減圧雰囲気の全圧依存性を持ちかつ全圧依存性が各成分毎に異なるという特性を考慮して、これを利用し、質量分析の際に測定される減圧雰囲気の全圧データを各成分の質量分析データの処理に使用して定量分析を行う方法である。

【 0 0 4 4 】

また本発明に係る第2のイオン付着質量分析方法は、減圧雰囲気中被検出ガスに正電荷の金属イオンを付着させてイオン化し質量分析の測定を行うイオン付着質量分析方法であり、被検出ガスの各成分の感度が減圧雰囲気の全圧依存性を持ちかつ前記全圧依存性が各成分毎に異なるという特性を考慮し、この特性を利用し、質量分析の際に測定される減圧雰囲気の全圧データを各成分の質量分析の測定条件の設定に使用して定量分析を行う方法である。

【 0 0 4 5 】

上記の各イオン付着質量分析方法において、各成分毎に測定中の全圧に対応する感度を使って定量値を算出する。この算出では、質量分析器で得られた信号を各成分毎の感度に係る計数で割ることにより定量値を得る。

上記の各イオン付着質量分析方法において、測定中での全圧を許容全圧変動量内に設定する。

さらに上記の方法において、各成分毎に測定中の全圧に対応する感度変化率と要求される定量誤差値を使って許容全圧変動量を算出する。

【 0 0 4 6 】

本発明に係る第1のイオン付着質量分析装置は、被検出ガスに正電荷の金属イオンを付着させる反応室と、正電荷の金属イオンが付着した被検出ガスを質量分離・検出する質量分析器と、この質量分析器が設置された分析室と、反応室に被検出ガスを含むガスを導入する導入機構と、被検出ガスを含むガスを排気する排気機構と、質量分析器からの質量信号を入力し演算するデータ処理器とを備え、減圧雰囲気である反応室と分析室を経由して被検出ガスに正電荷の金属イオンを付着させてイオン化した後に質量分析の測定を行う分析装置であり、さらに、上記の減圧雰囲気の全圧を計測する真空計を備え、測定中に計測された真空計からの全圧信号をデータ処理器に入力させ、データ処理器は、各成分の感度が減圧雰囲気の全圧依存性を持ちかつ全圧依存性が各成分毎に異なることを利用して各成分の定量分析を行う演算手段を含むように構成される。

本発明に係る第2のイオン付着質量分析装置は、上記構成を有しかつ上記作用を発揮する質量分析装置において、上記減圧雰囲気の全圧を計測する真空計を備

え、測定中に計測された真空計からの全圧信号を導入機構または排気機構に入力させ、データ処理器は成分の定量分析を行うように構成される。

上記の構成を有するイオン付着質量分析装置において、好ましくは、上記の反応室と分析室の間において反応室と分析室を真空的に接続する減圧雰囲気気の差動排気室を設けるように構成される。

【 0 0 4 7 】

上記のイオン付着質量分析装置において、全圧信号をデータ処理器に入力し、データ処理器の演算手段が測定中の全圧に対応する感度と質量信号を使って各成分の定量値を算出することを特徴とする。この演算手段は、質量信号を感度に係る係数で割ることにより上記定量値を算出する。

【 0 0 4 8 】

上記のイオン付着質量分析装置において、全圧信号を導入機構または排気機構に入力し、導入機構または排気機構は、減圧雰囲気気の全圧が許容全圧変動量内となるように全圧信号を使って制御されるように構成される。

また上記のイオン付着質量分析装置において、全圧信号をデータ処理器に入力し、データ処理器は、減圧雰囲気気の全圧が許容全圧変動量内になっていることを全圧信号を使って監視するように構成される。

上記のイオン付着質量分析装置において、測定中の減圧雰囲気気の全圧に対応する感度変化率と、要求される定量誤差値とから許容全圧変動量を算出することを特徴とする。

【 0 0 4 9 】

上記の構成において、全圧を計測・制御する減圧雰囲気気は任意に選択することができる。例えば、反応室および差動排気室であってもよいし、反応室であってもよい。さらに全圧を計測する減圧雰囲気気が差動排気室であって、しかも全圧を制御する減圧雰囲気気が反応室であることも可能である。

【 0 0 5 0 】

上記の構成において感度の反応室全圧依存性は二次関数で近似することができる。また感度の差動排気室全圧依存性は指数関数で近似することができる。

【 0 0 5 1 】

反応室の全圧を好ましくは感度の変化率が少ない領域に設定・維持して測定する。反応室の全圧は好ましくは50～250 Paに設定・維持される。また差動排気室の全圧を好ましくは感度の変化率が少ない領域に設定・維持して測定する。差動排気室の全圧は好ましくは1 Pa以下に設定・維持される。

【0052】

導入機構または排気機構は、真空計からの全圧信号によって減圧雰囲気的全圧をフィードバック制御されることを特徴とする。

さらに、減圧雰囲気の許容全圧変動率よりも導入量の最大変動率と排気速度の最大変動率の合計が小さい導入機構と排気機構を使用するように構成される。

【0053】

排気機構としてドライポンプを使用することが好ましい。またこのドライポンプとしてはターボ分子ポンプ、軸流分子ポンプ、ねじ溝ポンプを使用することが好ましい。

【0054】

反応室の排気時定数が1秒以下となるように反応室の内容積、および排気機構の実効排気速度とすることが好ましい。さらに反応室の滞留率が1%以下となるように反応室の内部形状、および排気機構の実効排気速度と決めることが好ましい。さらに反応室の残留不純物率が1 ppm以下となるような反応室のガス放出量、および排気機構の動作中不純物分圧とすることが好ましい。

【0055】

上記のイオン付着質量分析装置において、上記の真空計は隔膜式の真空計を用いることが好ましく、反応室にはベーキング機構を備えることが好ましく、反応室のシール材にはメタル系材料を使用することが好ましい。

【0056】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の好適な実施形態を添付図面に基づいて説明する。

【0057】

第1の実施形態：

図1を参照して本発明に係るイオン付着質量分析装置の第1の実施形態を説明

する。最初に構成要素を説明する。図 1 において、11 は反応室、12 は第 1 の差動排気室、13 は第 2 の差動排気室、14 は分析室、15 はガス導入機構、16 は排気機構、17 はデータ処理器である。21 はエミッタ、22 は第 1 アパーチャ、23 は反応室用シール、24 は反応室用真空計、25 はベーキング機構である。さらに 31 は第 2 アパーチャ、32 は第 1 の差動排気室の隔壁、33 は第 1 の差動排気室用真空計であり、34 は精細な全圧信号ライン（例えば連続値またはそれに近い離散値をとり得る信号）、41 は第 3 アパーチャ、42 は第 2 の差動排気室の隔壁、43 は静電レンズであり、51 は Q ポール型質量分析器である。61 は被測定空間、62 は配管、63 は流量調整弁である。76 は第 1 の差動排気室用ドライポンプ、77 は第 2 の差動排気室用ドライポンプ、78 は分析室用ドライポンプである。被検出ガスは 100 % 濃度あるいはベースガスに含有された形で、被測定空間 61 に存在している。

【 0 0 5 8 】

本実施形態による構成は、基本的な構成の部分に関して、図 7 を参照して説明した従来の藤井の装置と概ね同じである。しかし藤井の装置に対して、本実施形態によるイオン付着質量分析装置は特徴部として次の点で異なっている。

【 0 0 5 9 】

第 1 の差動排気室 12 には新たに差動排気室用真空計 33 が取り付けられている。反応室用真空計 24 と差動排気室用真空計 33 は、全圧の正確な測定が行える隔膜式（ダイヤフラム式）の真空計となっている。反応室 11 と第 1 の差動排気室 12 の精細な全圧がデータ処理器 17 に入力されるように、データ処理器 17 と反応室用真空計 24 および差動排気室用真空計 33 が精細な全圧信号ライン 34 で接続されている。

【 0 0 6 0 】

また反応室 11 は内容積が小さく、内部形状は凹部や角部のない流線型となり、内壁表面には研磨・不動態化・精密洗浄の処理がなされている。反応室用シール 23 にはメタル系材料が使われている。ガス導入機構 15 の配管 62 が反応室 11 の最も上流部に取り付けられている。第 1 の差動排気室用ドライポンプ 76 は軸流分子ポンプ、第 2 の差動排気室用ドライポンプ 77 と分析室用ドライポン

プ78はターボ分子ポンプが使用されている。

【0061】

上記構成を有する本実施形態のイオン付着質量分析装置の動作を説明する。このイオン付着質量分析装置によって定量分析が行われる。

【0062】

データ処理器13には、Qポール型質量分析器51からの質量信号と共に、反応室用真空計24と差動排気室用真空計33からの精細な全圧信号がほぼリアルタイムで入力される。データ処理器17では、質量信号と、実際に測定された全圧に対応する感度（感度に係る係数）を用いて、定量値が算出される。データ処理器13は、当該定量値を算出する手段としての演算手段17aを含む。この演算手段17aは、上記の質量信号を感度に係る係数で割って上記定量値を算出する。

【0063】

第1アパーチャ22の直径は例えば1.5mmと小さくなっているが、この開口面積ではコンダクタンスが0.2L/Sとなり、軸流分子ポンプの排気速度を5L/Sとして、反応室に対する実効排気速度は約0.2L/Sとなる。これに対して反応室の内容積は0.1Lなので、排気時定数は0.5秒となる。従って必要となる排気時定数1秒以下の早い応答性を実現している。

【0064】

この実施形態では前述のごとく反応室の内部形状が凹部や角部のない流線型となっていること、および反応室の最上流部に配管62が取り付けられていることから、反応室のガスの流れはスムーズで溜りはほとんど発生しない。従来に比べて滞留率が非常に低くなっているのは明らかである。正確に滞留率の数値を見積もることは難しいが、1%以下の滞留率を実現していると予想される。

【0065】

軸流分子ポンプの到達全圧は 10^{-4} Pa台であるが、この時の残留成分の主成分は干渉ピークとはならない H_2 であって、干渉ピークとなる高質量成分は少なくともこの1/10以下である。従って軸流分子ポンプにより排気されている反応室は、ポンプからの油汚染がなく残留不純物の分圧は 1×10^{-4} Pa以下とな

っている。また反応室の内壁処理、ベーキング、メタル系シールによりガス放出量は非常に低いものとなっている。このため、反応室の残留不純物率は1 ppm以下（残留不純物の分圧 1×10^{-4} Pa以下を測定中の全圧100 Paで割った値）が実現している。なお従来の藤井の装置では、RPで排気されていたことなどで残留不純物は1000 ppmレベルとなっていたと思われる。

【0066】

反応室11が100 Pa、第2アパーチャ31の直径を2 mm、第2の差動排気室用ドライポンプ77の排気速度を100 L/Sとしているので、第1の差動排気室12は4 Pa、第2の差動排気室13は 10^{-3} Pa台となる。このため、図2と図3から反応室11と第1の差動排気室12の全圧が感度に大きく影響することが分かる。しかし、第2の差動排気室13と分析室14の全圧は十分低いため、感度にほとんど影響しないことが容易に推測できる。そのために、本実施形態では、第2の差動排気室13と分析室14の全圧の計測・制御は行っていない。

【0067】

次に定量分析を行う上記のイオン付着質量分析装置において定量値を算出する方法について説明する。

【0068】

まず実際の測定前に次のような予備測定を行う。被測定空間61に既知濃度の特定成分のガスを存在させる。これには、ベースガス中に既知濃度の特定成分のガスが充填された一つのガスボンベを使用してもよいし、あるいは100%濃度の特定成分のガスが充填されたガスボンベとベースガスが充填されたガスボンベの二つを使用して被測定空間61への導入比率を制御してもよい。反応室用真空計24により反応室の全圧を計測しながら流量調整弁63を調整して反応室11に被検出ガスを導入し、反応室11を特定な全圧とする。導入による全圧増加分と被測定空間61での既知である濃度から、反応室11における特定成分の存在量（分圧）が算出できる。この状態で計測された質量信号を特定成分の分圧で割ると、感度が算出される。例えば、質量信号をA（アンペア）、分圧をPa（パスカル）の単位で計測されたとすると、感度はA/Paの単位となる。この時の

反応室 1 1 と第 1 の差動排気室 1 2 の全圧より、特定な全圧における特定成分の感度が確定する。

【 0 0 6 9 】

定量値の算出のためには図 2 に示す感度の反応室全圧依存性グラフを、特定の成分毎に求めることが必要となる。この例では H_2O と C_4F_8 についての感度の反応室全圧依存性が示されている。ただし、全圧を細かく変化させて実測値によってグラフを描けるようにすることは大変な作業となるので、数点の代表的な全圧での感度を求め、これらを 2 次曲線で近似してグラフを求めることが望ましい。第 1 の差動排気室 1 2 による単独の依存性も考慮する場合には、図 3 のような感度の差動排気室全圧依存性のグラフが必要となり、この場合にも数点の実測値を指数関数で近似してグラフを求めることができる。この例でも H_2O と C_4F_8 についての感度の作動排気室全圧依存性が示されている。このようにして求められた特定成分の感度の全圧依存性を、予めデータ処理器 1 7 に入力し、そのメモリに保存しておく。ただし必要な感度データは、実際の測定に使用する成分で、しかも測定に使用する全圧の範囲であればよい。

【 0 0 7 0 】

また被測定空間 6 1 に複数の既知濃度の特定成分のガスを存在させることができれば、複数の特定成分の感度の反応室全圧依存性を同時に求めることができる。これには、例えばそれぞれ既知濃度である複数のガスが混合・充填されたガスボンベを用意してもよいし、単独の成分が充填されたそれぞれのボンベからそれぞれ既知の導入比率で被測定空間 6 1 に導入してもよい。

【 0 0 7 1 】

次に、実際の測定では以下のような処理が行われる。被検出ガスに関する質量分析の測定を行うと共に、測定中の反応室 1 1、あるいは反応室 1 1 および第 1 差動排気室 1 2 の全圧を必ず計測する。データ処理器 1 7 には、Q ポール型質量分析器 5 1 からの質量数信号と、反応室用真空計 2 4 と差動排気室用真空計 3 3 から精細な全圧信号がほぼリアルタイムで入力される。全圧信号としては、例えば有効数字 2 桁の値が、1 秒の遅れで 1 秒毎に入力される。データ処理器 1 7 では、上記の演算手段 1 7 a で、実際に測定された成分・全圧に対応した感度が呼

び出され、この感度（感度に係る係数）でQポール型質量分析器51からの質量信号を割ることにより定量値が算出される。

【0072】

上記のように、本実施形態では、定量計算において測定中の圧力に対応する感度を使用するため、反応室11および第1差動排気室12の全圧の設定値を任意の値とすることができる。また応室および第1差動排気室の全圧はフィードバック制御がなされていないので時間と共に変動する可能性があるが、この全圧信号入力・質量信号入力・定量値算出の処理はほぼリアルタイムに行われるので、圧力変動があっても常に正しい定量値を算出することができる。

【0073】

なおこれらの方法で算出されるのは反応室11での特定成分の存在量である。そこで、当然ながら、被測定空間61での存在量を求めるには、反応室11での存在量に被測定空間61に対する反応室11の減圧比率で割ればよい。

【0074】

第2の実施形態：

図4を参照して本発明に係るイオン付着質量分析装置の第2の実施形態を説明する。図4において、図1で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付している。図4で111は簡単な全圧信号ライン、112は流量調整信号ライン、113はコンダクタンス調整信号ライン、114は流量調整制御器、115はコンダクタンス調整弁、116はコンダクタンス制御器である。その他の構成は、図1で説明した構成と同じである。

【0075】

本実施形態の構成は、基本的構成は前述の第1実施形態の構成と同じであり、さらに特徴的構成を有する。すなわち、反応室用真空計24とデータ処理器17は簡単な全圧信号ライン111で接続されており、精細な全圧信号8（例えば連続的に変化するアナログ信号）ではなく、接点信号（上限、下限を越えているか否かを示す信号）だけがデータ処理器17に入力される。接点信号は監視信号として用いられる。反応室用真空計24と流量調整制御器114は精細な全圧信号ライン34で接続され、精細な全圧信号が流量調整制御器114に入力される。

流量調整制御器 1 1 4 と流量調整弁 6 3 は流量調整信号ライン 1 1 2 で接続され、流量調整弁 6 3 が精細に制御される。同様にして差動排気室用真空計 3 3、精細な全圧信号ライン 1 1 3、コンダクタンス制御器 1 1 6 により、コンダクタンス調整弁 1 1 5 が精細に制御される。

【 0 0 7 6 】

第 2 実施形態のイオン付着質量分析装置の動作では、反応室 1 1 の全圧と第 1 の差動排気室 1 2 の全圧は、それぞれ特定な値に維持されるように、それぞれフィードバック制御される。従って基本的には反応室 1 1 および第 1 差動排気室 1 2 の全圧は一定で、長いレンジでの時間変動はない。そこで定量計算には、広い範囲での感度の全圧依存性は不要となり、特定な全圧に対する感度のみ必要となる。このため、感度の全圧依存性を得る予備測定と実際の測定における定量計算が非常に簡単となる。

【 0 0 7 7 】

第 1 の実施形態では測定中に全圧が変動しても定量値に誤差は生じないが、本実施形態の構成では全圧が変動すると、定量値に誤差が生じる。そこで、測定時の短いレンジの全圧の変動量が問題となる。すなわち、ある定量誤差値を確保するためには、測定時に許容され得る全圧変動量（許容全圧変動量）以内に全圧を維持する必要がある。

【 0 0 7 8 】

定量誤差値 ΔS と許容全圧変動量 ΔP 、全圧を変数とした感度の関数を $S(P)$ 、 $S(P)$ の導関数（ P に関して微分された関数）を $S'(P)$ とすると、 $S'(P)$ は「感度変化率」とみなされる。測定時の全圧 P_m 付近における定量誤差値 $\Delta S(P_m)$ 、許容全圧変動量 $\Delta P(P_m)$ 、感度変化率 $S'(P_m)$ の間には $\Delta S(P_m) = \Delta P(P_m) \cdot S'(P_m)$ という関係がある。つまり、感度の全圧依存性 $S(P)$ が予め得られていれば許容全圧変動量 ΔP が求められる。従って測定時にはこの許容全圧変動量が満足できるように全圧を制御すればよいことになる。

【 0 0 7 9 】

ただし実際には、このような実際の測定、および厳密な計算をしなくても、代

表的な全圧依存性から許容全圧変動量を見積もることが可能である。また設定する全圧を感度変化率の小さい値に、すなわちグラフが平坦となっている所に合わせることで、許容全圧変動量を大きくして制御を容易にすることが有益である。

【0080】

いずれにせよ、もし測定中に許容全圧変動量以上に全圧が変動したとすると定量値が誤ったものとなる。その確認のため、反応室用真空計24から許容全圧変動量に合わせた接点信号がデータ処理器17に入力され、得られた定量値の成否が判断できるようにしている。すなわち真空計から監視用のエラー信号を入力するようにしている。なお差動排気室用真空計を設けることにより、この真空計から上記エラー信号を入力するように構成することもできる。

【0081】

第3の実施形態：

図5を参照して本発明に係るイオン付着質量分析装置の第3の実施形態を説明する。図5において、211は第3体ガス用ポンプ、212は第3体ガス用流量調整弁、213は反応室用ドライポンプである。図5におけるその他の構成は図1または図4に示した構成と同じであり、前述の実施形態で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付している。

【0082】

本実施形態による構成では、基本的構成は前述の第2実施形態に類似している。特徴的構成としては、反応室11には、直接に、反応室用ドライポンプ213が取り付けられている。反応室用ドライポンプ213は軸流分子ポンプで排気速度5 L/Sのものである。第1アパーチャ22の直径を1 mmと小さくし、コンダクタンスを0.1 L/Sとしている。第1の差動排気室用ドライポンプ76には、軸流分子ポンプよりも低圧まで排気することが可能なターボ分子ポンプで排気速度100 L/S以上のものを採用している。流量調整制御器114は、流量調整弁63と第3体ガス用流量調整弁212を独立して制御できるものである。この実施形態では、第1の差動排気室用真空計は存在しない。図1で示した第2の差動排気室13は存在せず、当然のことながら、第2の差動排気室用ドライボ

ンプや第 2 の差動排気室と分析室との間の隔壁も存在しない。ただし静電レンズ 4 3 は同じ位置に残るので、分析室 1 4 の中に設置されることになる。

【 0 0 8 3 】

第 3 の実施形態によるイオン付着質量分析装置の基本的な動作は、第 2 実施形態の動作に類似している。特徴的動作としては、反応室の排気時定数は 0. 2 秒となり、より早い応答性が実現している点である。第 1 の差動排気室 1 2 の全圧は 0. 1 P a 以下となっている。図 3 によれば、第 1 の差動排気室 1 2 の全圧が 0. 1 P a より低圧では、感度がほぼ一定となることが示されているので、全圧信号のデータ処理器 1 7 への入力や全圧のフィードバック制御などをしていないが、安定な信号を得ることができる。また第 1 の差動排気室 1 2 の全圧が低いいため、第 2 の差動排気室 1 3 がなくても、分析室 1 4 の全圧は十分に低い値となっている。

【 0 0 8 4 】

反応室 1 1 には、被測定空間 6 1 からの被検出ガスと第 3 体ガス用ポンベ 2 1 1 からの第 3 体ガスの両方が導入される。導入量比率、すなわち両方のガスに対する被検出ガスの導入量の割合は、被検出ガスの濃度、特性などから決められる。例えば被検出ガスが被測定空間 6 1 内の濃度が高く汚染しやすい性質を持っている場合には、被検出ガスの導入比率は小さくし、第 3 体ガスによる希釈率を大きくする。

【 0 0 8 5 】

流量調整制御器 1 1 4 は、被検出ガスと第 3 体ガスの導入量の比率は一定としながら、反応室 1 1 が特定な全圧に維持されるように、流量調整弁 6 3 と第 3 体ガス用流量調整弁 2 1 2 をフィードバック制御している。被測定空間 6 1 での存在量を求めるには、反応室 1 1 での存在量を、反応室 1 1 の減圧比率と導入量比率で割ればよい。

【 0 0 8 6 】

第 4 の実施形態：

図 6 を参照して本発明に係るイオン付着質量分析装置の第 4 の実施形態を説明する。図 6 において、2 1 1 は第 3 体ガス用ポンベ、3 1 1 は高精度な流量調整

弁、312は高精度な第3体ガス用流量調整弁、313は反応室11および第1差動排気室12用の複合ドライポンプである。図6において、その他の構成は図5に示した実施形態の構成と同じであり、図5で示した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付している。

【0087】

本実施形態によるイオン付着質量分析装置の構成は、基本的に、第3の実施形態と類似している。この実施形態では、上記の流量調整制御器114は存在していない。高精度な流量調整弁311と高精度な第3体ガス用流量調整弁312は温度変化や経時変化が少ないものである。反応室11および第1差動排気室12用の複合ドライポンプ313はターボ分子ポンプ313aの前段と軸流分子ポンプ（あるいはねじ溝ポンプ）313bの後段が組み合わされたポンプであって、前段入口は差動排気室12に、後段入口は横から反応室11に接続されている。従って後段の軸流分子ポンプ313bはターボ分子ポンプ313aの背圧維持と反応室11の排気の二つの役目を果たしている。

【0088】

第4の実施形態によるイオン付着質量分析装置では、高精度な流量調整弁311と高精度な第3体ガス用流量調整弁312はフィードバック制御されず、流量の大きさは固定されている。しかし、温度変化や経時変化が少ない高精度な流量調整弁を使用し、反応室11は大きな排気速度で排気されているので、反応室11の全圧を許容全圧変動量内に維持することが可能である。これは全圧変動量が、導入量の変動量と排気速度の変動量に比例し、排気速度の絶対値に反比例するからである。

【0089】

第5の実施形態：

図7を参照して本発明に係るイオン付着質量分析装置の第5の実施形態を説明する。図7において、411は3次元（3D）型質量分析器、412は反応室11および分析室14用の複合ドライポンプである。第5の実施形態におけるその他の構成は前述の第4の実施形態と実質的に同じであり、図7において図6に示した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付している。

【 0 0 9 0 】

本実施形態による構成は第 4 の実施形態と概ね同じであり、その特徴的構成は、質量分析器として 0. 1 P a でも動作が可能な 3 次元 (3 D) 型質量分析器 4 1 1 が使用されている点である。この実施形態では第 1 の差動排気室 1 2 は存在せず、当然のことながら、前述の第 1 の差動排気室用ドライポンプ 7 6 や第 1 の差動排気室の隔壁 3 2 は存在しない。反応室 1 1 および分析室 1 4 用の複合ドライポンプ 4 1 2 は、反応室および第 1 差動排気室用の上記の複合ドライポンプ 3 1 3 と同じものであるが、前段入口が分析室 1 4 に接続されている。

【 0 0 9 1 】

本実施形態によるイオン付着質量分析装置の動作は、第 4 の実施形態と概ね同じであるが、反応室および分析室用の複合ドライポンプ 4 1 2 が唯一の真空ポンプとなっている点に特徴がある。分析室用の全圧は 0. 1 P a を下回る程度であるが、3 次元 (3 D) 型質量分析器 4 1 1 によって質量分析は正常に行うことができる。

【 0 0 9 2 】

第 6 の実施形態：

図 8 を参照して本発明に係るイオン付着質量分析装置の第 6 の実施形態を説明する。本実施形態は第 4 の実施形態を変形したものであり、基本的構成は第 4 の実施形態と概ね同じである。特徴的構成として、反応室 1 1 は、前述した第 2 の従来例と同じであり、第 1 の差動排気室 1 2 の中に設置されている。また反応室 1 1 には直接に真空計が取り付けられていない。しかし、反応室 1 1 と第 1 の差動排気室 1 2 との間のコンダクタンス、および第 1 の差動排気室用ドライポンプ 7 6 の排気速度は既知となっているので、これらの値から第 1 の差動排気室用真空計 3 3 による第 1 の差動排気室 1 2 の全圧と反応室 1 1 の全圧の相関関係を求めることができる。なお第 1 の差動排気室 1 2 を排気する真空ポンプは複合型ではなく、第 3 の実施形態と同様に第 1 の差動排気室用ドライポンプ 7 6 となっている。

【 0 0 9 3 】

第 6 実施形態における動作は第 4 実施形態の動作と概ね同じである。特徴的動

作は、測定中に反応室 1 1 の全圧が許容全圧変動量を越えたかどうかを確認するため、第 1 の差動排気室用真空計 3 3 の接点信号 3 4 の設定を、上記の相関関係から得られた反応室 1 1 の許容全圧変動量に対応する第 1 の差動排気室 1 2 の許容全圧変動量に設定する点である。このようにして、第 1 の差動排気室用真空計 3 3 からエラー信号を得ている。

【 0 0 9 4 】

前述した各実施形態は次のように変形することができる。

【 0 0 9 5 】

前述の第 2 ～第 6 の実施形態では、真空計 2 4 からエラー信号だけをデータ処理器 1 7 へ送っているが、これに限られることはない。精細な全圧信号を送り、データ処理器 1 7 で定量計算を行うことも可能である。第 4 と第 5 の実施形態では、全圧のフィードバック制御は行っていないが、反応室 1 1 とドライポンプ 3 1 3 をつなぐ配管にコンダクタンス変調調整弁を挿入し、第 2 実施形態での第 1 差動排気室のフィードバック制御と同様な方法で、反応室 1 1 の全圧をフィードバック制御することもできる。第 6 の実施形態では、全圧のフィードバック制御は行っていないが、第 1 の差動排気室用真空計 3 3 からの精細な全圧信号をガス導入機構へ送り、反応室 1 1 の全圧をフィードバック制御は、必要に応じていろいろな変形・組合せに使用することができる。

【 0 0 9 6 】

第 1 の実施形態と第 2 の実施形態では、第 1 の差動排気室用真空計 3 3 を備えているが、これを省略することもできる。実際の測定では第 1 アパーチャ 2 2 のコンダクタンスと第 2 の差動排気室用ドライポンプ 7 7 の排気速度は一定なので、第 1 の差動排気室 1 2 による単独の依存性を考慮する必要は薄いからである。また、装置簡素化のため、感度を多少犠牲にしても第 1 アパーチャ 2 2 を小さくすることにより、第 1 の差動排気室 1 2 自体を省略することもできる。すなわち、室として反応室 1 1 と分析室 1 4 だけで構成されることもあるし、これらの間に 1 つ以上の差動排気室が配置されることもある。

【 0 0 9 7 】

以上の実施形態では、感度の全圧依存性を求める予備測定を実際の測定のすぐ

前に行っているが、これに限られるわけではない。今後、測定が予想される成分に関して、かなり以前に感度の全圧依存性を求めておくことも可能である。さらには、同じ装置で予備測定を行わず、同じ型式の別の装置で行われた感度の全圧依存性のデータを利用することもできる。これは、感度の全圧依存性のメカニズムが、装置の経時変化・劣化や同型式装置ごとの機差とはあまり関係ないからである。

【 0 0 9 8 】

以上の実施形態では、測定中に定量値の算出を行っているがこれに限られない。実際の測定後に、全圧データと質量信号を一括に処理して定量値を算出することもできる。なお、この場合には予備測定を実際の測定の後に行うことも可能となる。

【 0 0 9 9 】

以上の実施例では、データ処理器 1 7 は一個でかつ質量分析器と直結しているが、これに限られない。データ処理器は複数に分割されていてもよいし、質量分析器とは直接接続されてはいないが何らかの手段でデータが入力されるものであれば構わない。

【 0 1 0 0 】

以上の実施形態では、全圧による依存性を考慮しているが、さらに厳密に感度を求める場合には、全圧だけでなく分圧依存性も考慮することもできる。これは、感度が存在量に対して完全に一定ではないことを考慮したもので、予備測定で被測定空間に既知濃度の特定成分のガスを存在させる際に、濃度を変えてそれぞれの感度を求めることにより達成される。感度が存在量に対して一定ではないことを補正する手法は、従来からよく知られた検量線法に相当する。ただし、従来の検量線法では全圧による感度変化がないと仮定されているが、本発明では特定な全圧における固有な量として感度や検量線を捉えるところが異なっている。

【 0 1 0 1 】

以上の実施形態では、3種類のガス導入機構（図 1，4 と図 5 と図 6 ～ 8）、3種類の全圧補正方法（図 1 と図 4，5 と図 6 ～ 8）、6種類の排気機構（図 1，4 と図 5 と図 6 と図 7 と図 8）、2種類の質量分析器（図 1，4，5，6，8

と図 7) を示したが、これらの組み合わせは実施形態に示されたものに限定されず、あらゆる組み合わせが可能である。またここで示した以外のガス導入機構、全圧補正方法、排気機構、質量分析器との組み合わせも可能である。

【0102】

以上の実施形態では、反応室 11 は小さく凹部や角部のない流線型で、内壁表面は研磨・不動態化・精密洗浄がなされ、反応室用シール 23 にはメタル系材料が使われ、配管 62 は反応室の最も上流部に取り付けられ、反応室用真空計 24 と差動排気室用真空計 33 は隔膜式の真空計となっている。しかし、これらは必ずしもすべてが不可欠という訳ではなく、分析目的に応じて選択的に採用することができる。また、反応室 11 は必ずしも流線型である必要はなく、大きく深い凹部や角部がなく、流れが概ねスムーズな一方向であって滞留が少ない構造であれば良い。

【0103】

また以上の実施形態では、ターボ分子ポンプ、軸流分子ポンプ、ねじ溝ポンプが使用されているが、これに限定されずメンブレンポンプ、スクロールポンプ、イオンポンプ、ゲッターポンプなど他の多くの種類のドライポンプを使用することができる。

【0104】

以上の実施形態では、金属イオンとして最も軽い Li^+ を使用したが、これに限定されず K^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Al^+ 、 Ga^+ 、 In^+ などに適用できる。また質量分析器としては Q ポール型質量分析器と 3 次元 (3D) 型質量分析器を使用した。これに限定されず磁場セクター型質量分析計、TOF (飛行時間) 型質量分析計、ICR (イオンサイクロトロンレゾナンス) 型質量分析計も使用することができる。

【0105】

以上の実施形態では、測定すべき試料としてはすべてガス状のもので説明したが、試料自体は固体でも液体でも構わない。固体や液体の試料が何らかの手段でガス状にされ、そのガスを分析するものであれば構わない。また、本装置を他の成分分離装置、例えばガスクロマトグラフや液体クロマトグラフに接続して、ガ

スクロマトグラフ/質量分析装置（GC/MS）、液体クロマト/質量分析装置（LC/MS）とすることもできる。

【0106】

【発明の効果】

以上の説明で明らかなように本発明によれば、イオン付着質量分析装置において、定量分析を行おうとするガス種について全圧に対して依存する感度特性を取得し、当該感度に関する係数を用いて質量分析器から得られる質量信号に対して所定の処理を行うなどとしたため、イオン付着質量分析装置が本来有していた信号安定性の問題やバックグラウンド（干渉ピーク）の問題を解消し、定量分析を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るイオン付着質量分析装置の第1の実施形態を示す構成図である。

【図2】 第1の実施形態に関して感度の反応室全圧依存性を示すグラフである。

【図3】 第1の実施形態に関して感度の作動排気室全圧依存性を示すグラフである。

【図4】 本発明に係るイオン付着質量分析装置の第2の実施形態を示す構成図である。

【図5】 本発明に係るイオン付着質量分析装置の第3の実施形態を示す構成図である。

【図6】 本発明に係るイオン付着質量分析装置の第4の実施形態を示す構成図である。

【図7】 本発明に係るイオン付着質量分析装置の第5の実施形態を示す構成図である。

【図8】 本発明に係るイオン付着質量分析装置の第6の実施形態を示す構成図である。

【図9】 従来のイオン付着質量分析装置の第1例（藤井）を示す構成図である。

【図 1 0】 従来のイオン付着質量分析装置の第 2 例（ボムビック）を示す構成図である。

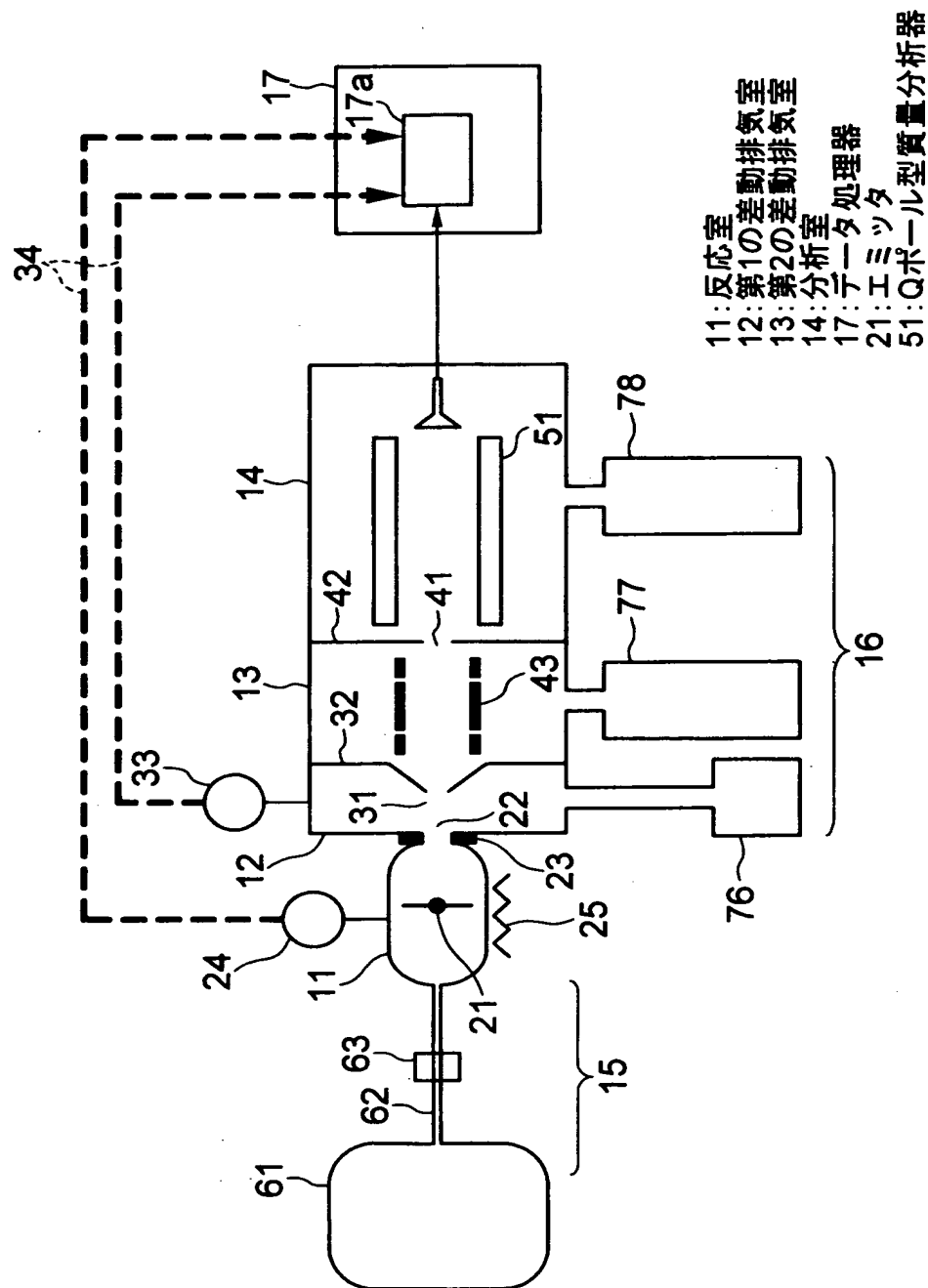
【図 1 1】 従来のイオン付着質量分析装置の第 3 例（ホッジ）を示す構成図である。

【符号の説明】

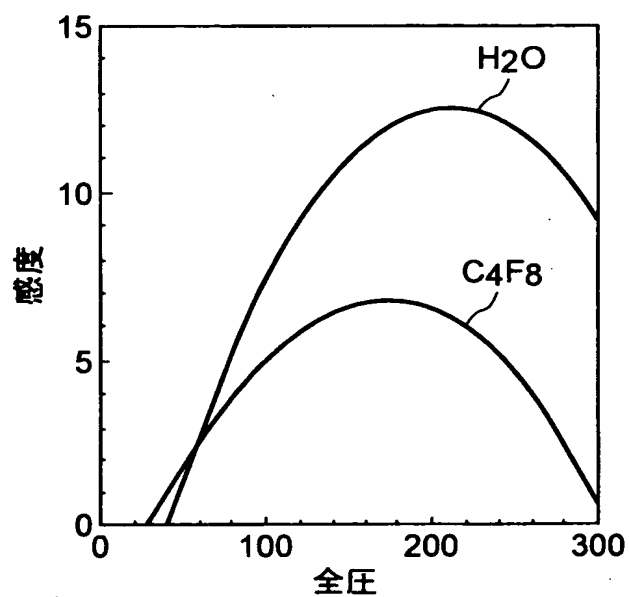
1 1	反応室
1 2	第 1 の差動排気室
1 3	第 2 の差動排気室
1 4	分析室
1 5	ガス導入機構
1 6	排気機構
1 7	データ処理器
1 7 a	演算手段
2 4	反応室用真空計
3 3	第 1 の差動排気室用真空計
3 4	全圧信号ライン
5 1	Q ポール型質量分析器

【書類名】 図面

【図 1】

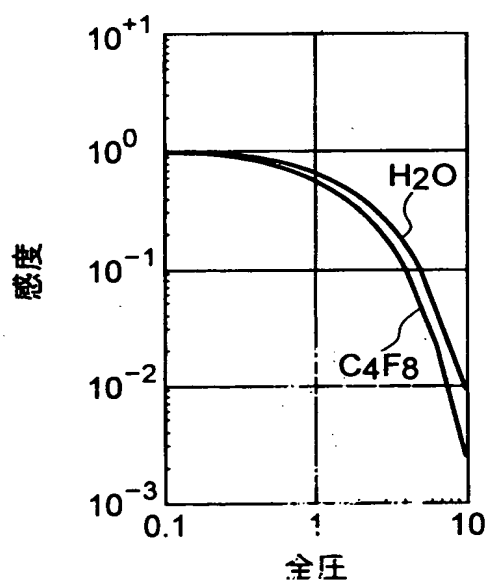


【図 2】



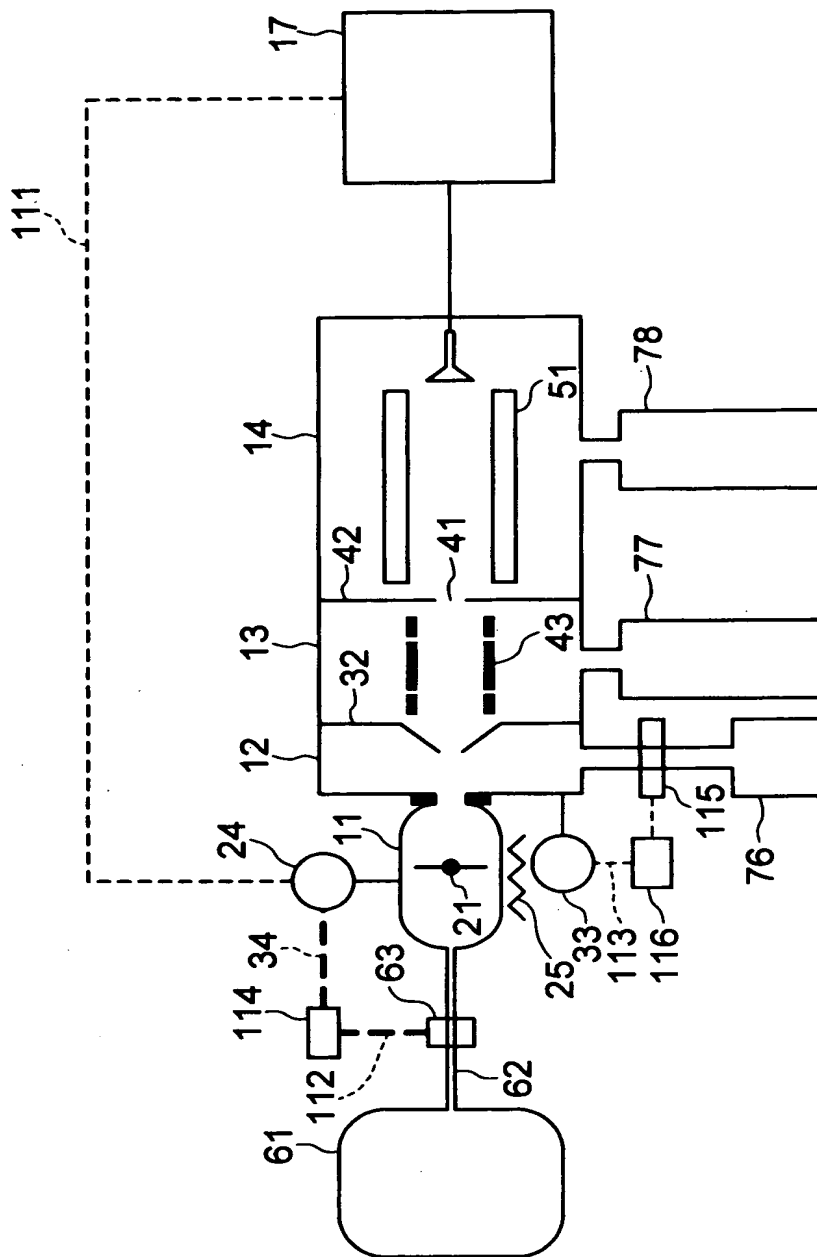
感度の反応室全圧依存性

【図 3】

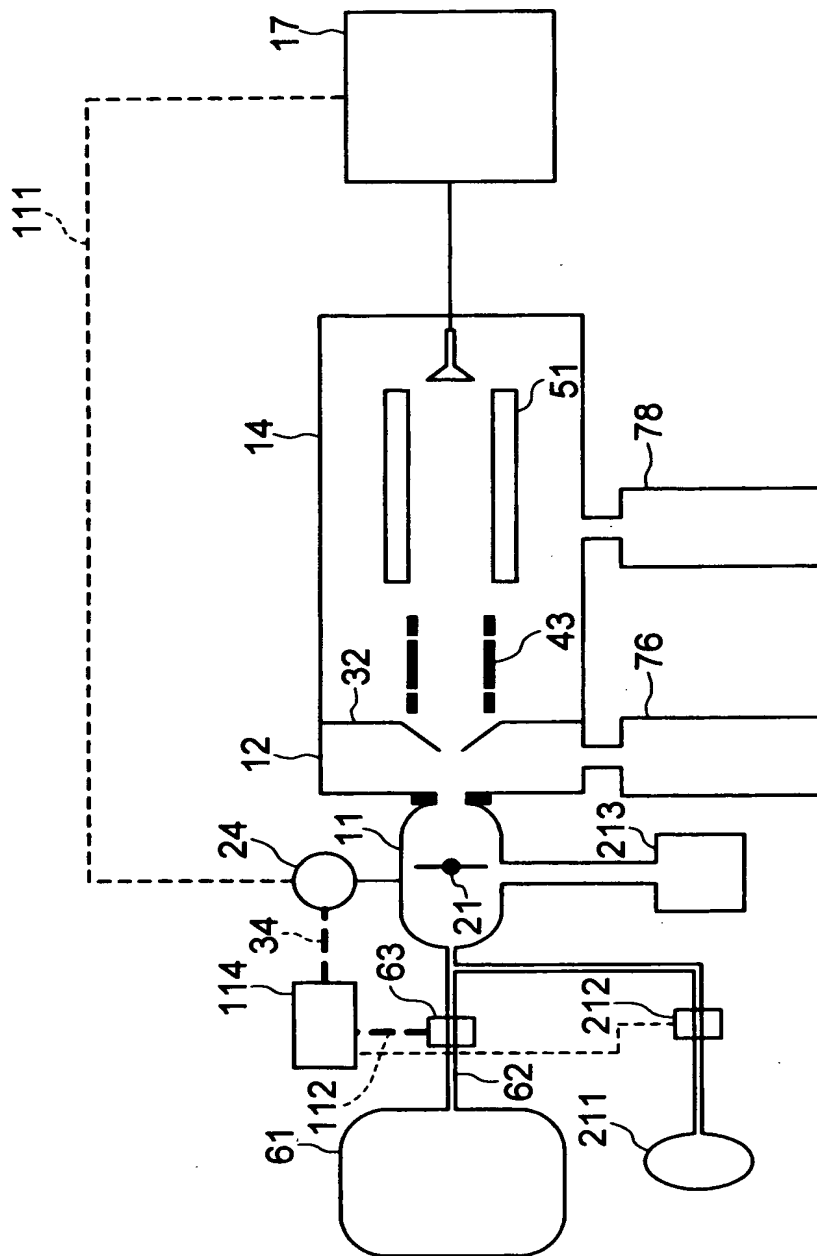


感度の差動排気室全圧依存性

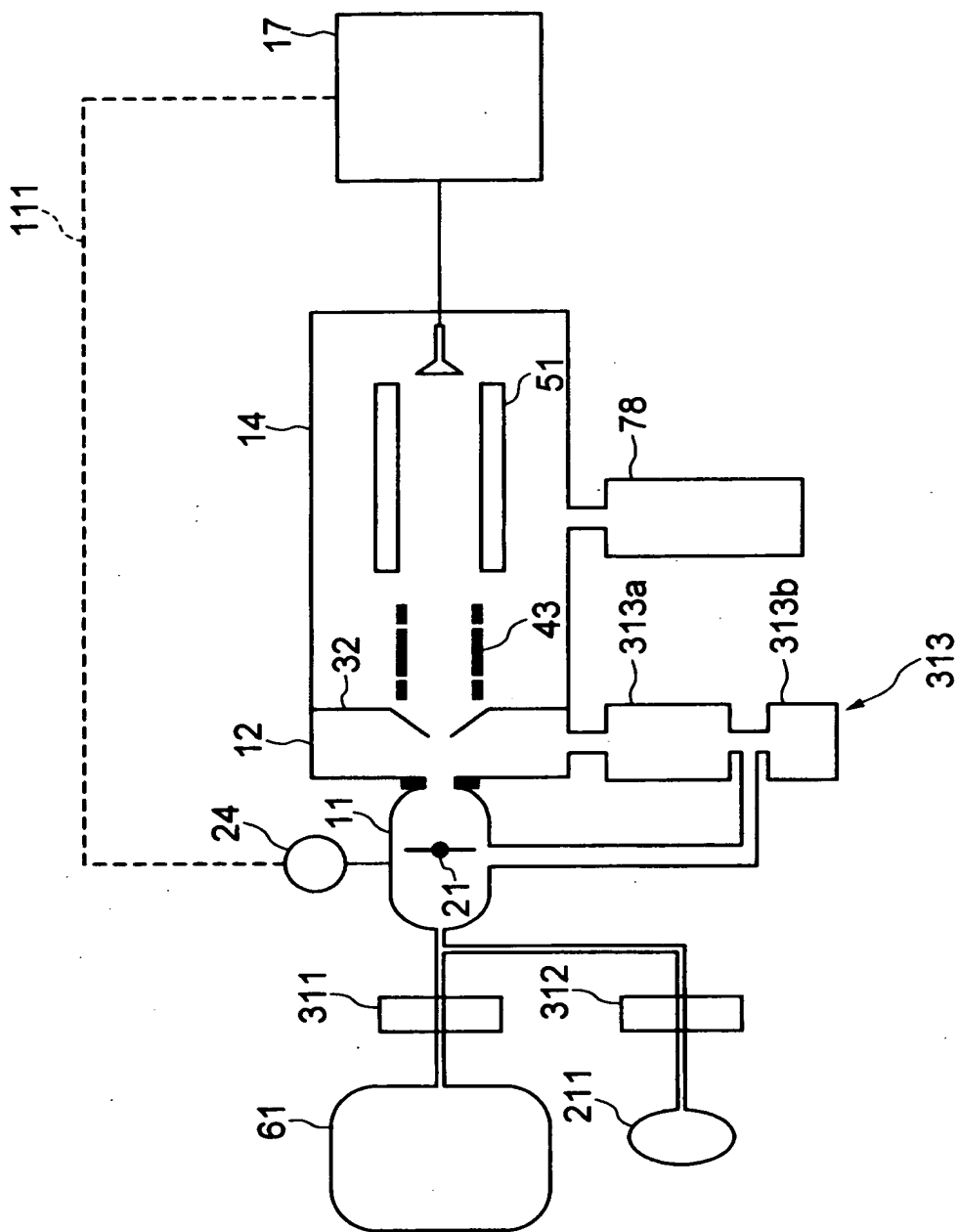
【図 4】



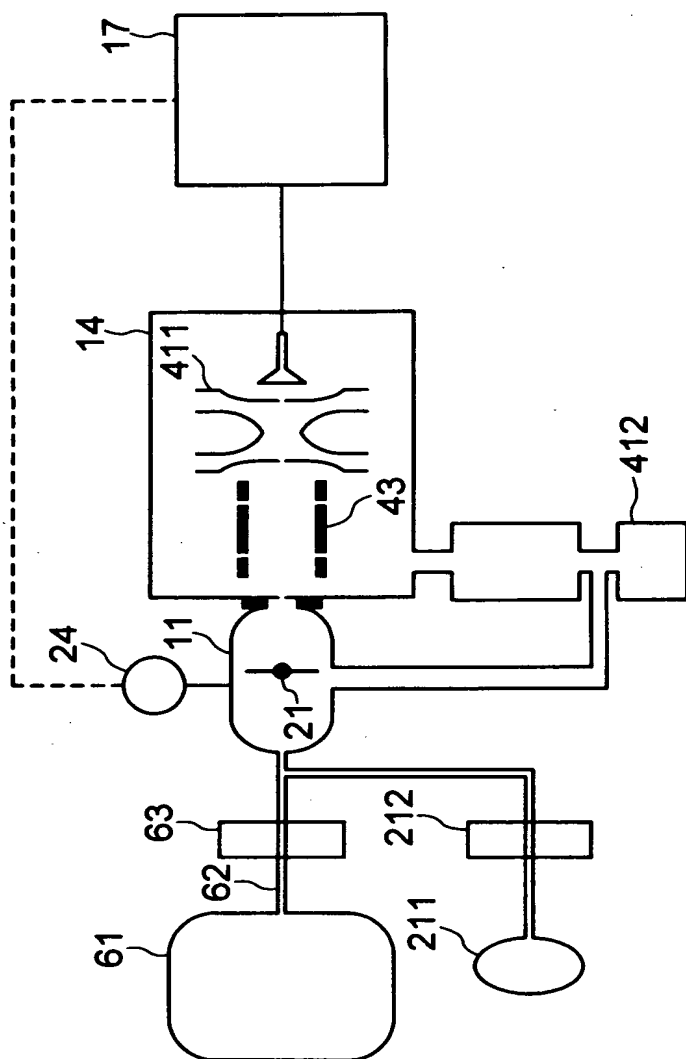
【図5】



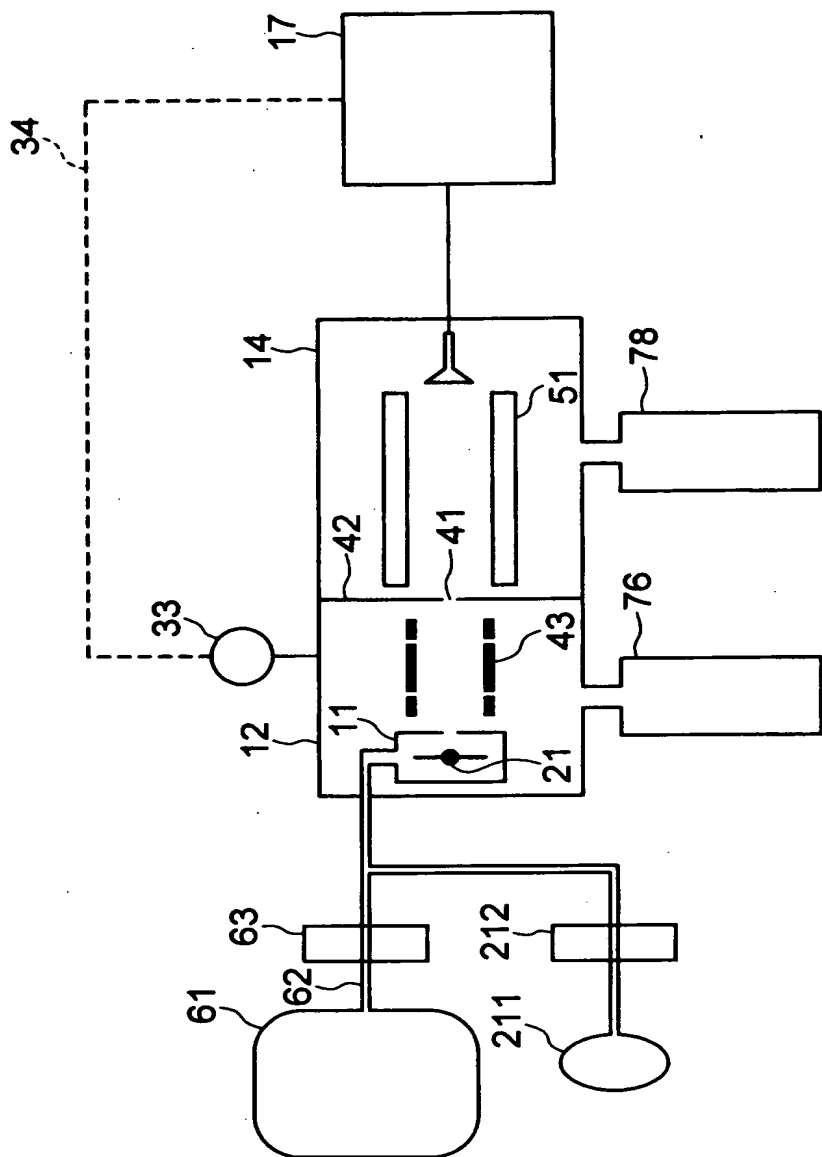
【図 6】



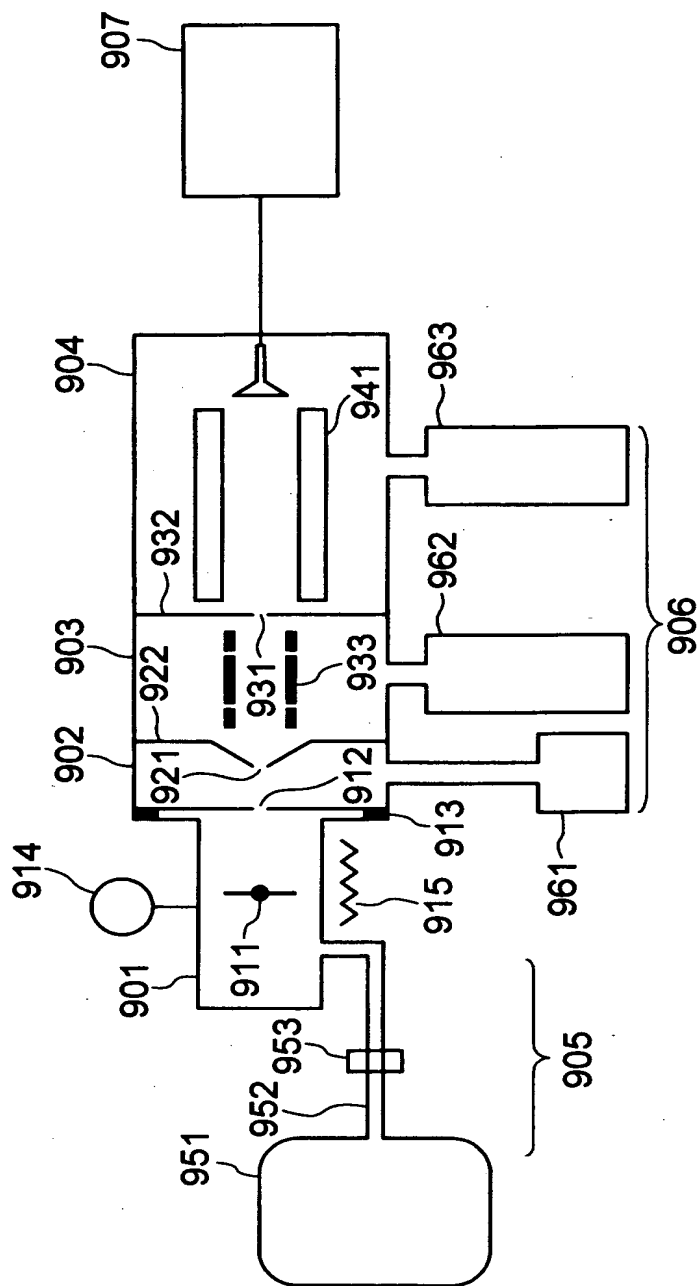
【図 7】



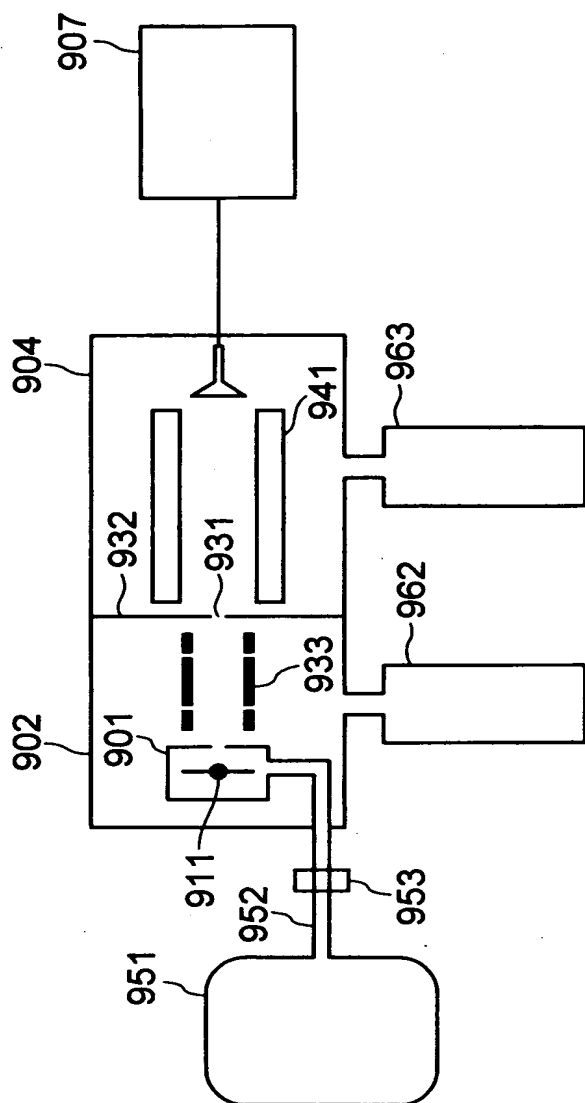
【図 8】



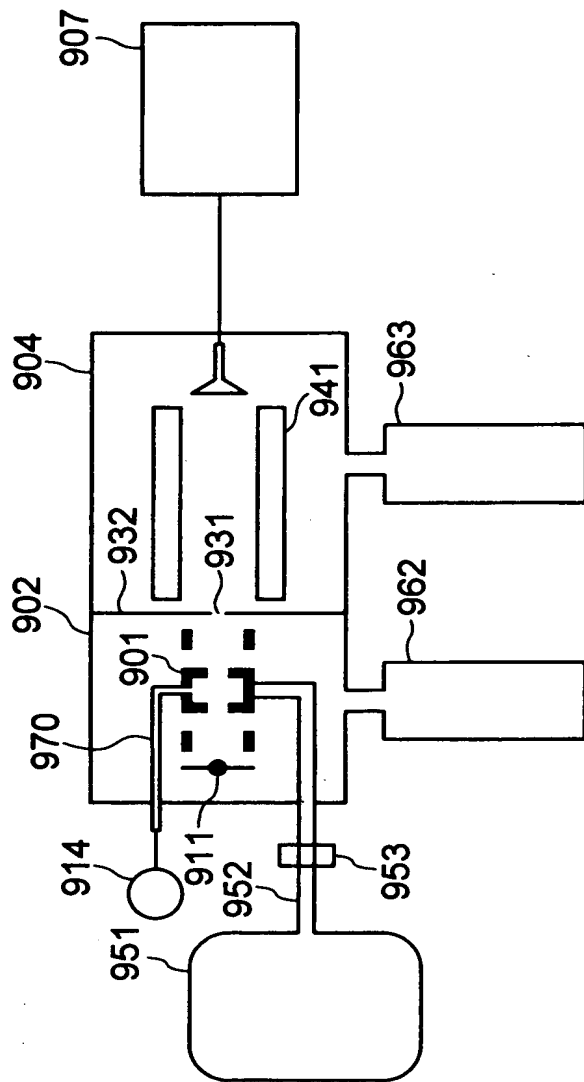
【図9】



【図 1 0】



【図 1 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン付着質量分析の方法および装置において定量分析を行うことを可能とする。

【解決手段】 被検出ガスに正電荷の金属イオンを付着させる反応室 1 1、被検出ガスを質量分離・検出する質量分析器 5 1、質量分析器が設置された分析室 1 4、反応室と分析室を接続する差動排気室 1 2、1 3、質量分析器からの質量信号を入力し演算するデータ処理器 1 7を備えるイオン付着質量分析装置である。減圧雰囲気である反応室と差動排気室と分析室の減圧雰囲気の全圧を計測する真空計 2 4、3 3を備え、測定中に計測された真空計からの全圧信号をデータ処理器、導入機構、排気機構のいずれかに入力させる。データ処理器は、各成分の感度が減圧雰囲気の全圧依存性を持ちかつ全圧依存性が各成分毎に異なることを利用して各成分の定量分析を行う演算手段 1 7 aを含む。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000227294]

1. 変更年月日	1995年11月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都府中市四谷5丁目8番1号
氏 名	アネルバ株式会社